

## 明 細 書

トナー用バインダー樹脂、その製造方法及び該樹脂を用いた電子写真用  
トナー

### 技術分野

[0001] 本発明は、トナー用バインダー樹脂及びその製造方法に関する。更には、該樹脂を用いた電子写真用トナーに関する。

### 背景技術

[0002] 近年のコピー速度の高速化や、低いエネルギーでの定着化等の要求に対し、できるだけ低温で定着するトナーが要望されている。それに対して、トナー用バインダー樹脂の低分子量部の割合を高めることで流動性を向上させる手法が提案されている。しかしこの方法は、耐オフセット性の低下を引き起こす問題がある。このため、トナー用バインダー樹脂にゲル成分を導入することにより、定着性と耐オフセット性のバランスをとる手法が報告されている。

[0003] コピー機やプリンターで用いられるトナーは、印刷時に熔融工程を経るため、トナー製造時に用いた揮発性の溶媒、未反応原料などが残存していると臭気が発生する。一方、近年、情報機器が急速に普及し、オフィスに多数のプリンターが設置されるようになってきた。このため、残存する揮発性成分量の少ないトナーの開発が市場から求められている。これまで、ゲル成分を含有しない樹脂中に残存する揮発性成分を除去する方法として、特開2000-143721号公報(特許文献1)が提案されている。

[0004] しかし、この方法を用いてゲル成分を含有する樹脂から揮発性成分を除去しようとすると、ワイセンベルグ効果によりトナーを安定的に製造できなくなる可能性がある。すなわち、ゲル成分を含有しかつ揮発性成分の含有量が小さい樹脂は見出されていないのが現状である。

特許文献1: 特開2000-143721号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 従って本発明は、ゲル成分を含有し揮発性成分の含有量が少ないスチレンアクリ

ル系樹脂を含有するトナー用バインダー樹脂、及びその製造方法を提供するものである。また、該トナー用バインダー樹脂を用いたトナーを提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は、

(1) カルボキシル基由来の構造及びグリシジル基由来の構造を含有し、ゲル成分の含有量( $A_{IS}$ )が $1\text{質量}\% \leq A_{IS} \leq 50\text{質量}\%$ であり、樹脂中の揮発性成分の含有量( $A_{VO}$ )が $A_{VO} \leq 200\text{ppm}$ であるスチレンアクリル系樹脂を含有するトナー用バインダー樹脂(A)であり、

(2) (1)記載のトナー用バインダー樹脂(A)を含有する電子写真用トナーであり、

(3) 下記の工程(I)、工程(II)及び、工程(III)をその順に含む請求項1記載のトナー用バインダー樹脂(A)の製造方法である。

工程(I):カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)を2軸押出機中、 $120^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 230^{\circ}\text{C}$ を満たす温度( $T_R$ )で熔融混合して反応させる工程。

工程(II):2軸押出機中に水を注入し、水及び工程(I)を経た樹脂組成物を、 $1\text{MPa} \leq P_{EX} \leq 2.7\text{MPa}$ の圧力( $P_{EX}$ )、かつ $120^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 230^{\circ}\text{C}$ の温度( $T_M$ )を満たす条件で混合する工程

工程(III):2軸押出機中を減圧し、水及び揮発性成分を除去する工程。

### 発明の効果

[0007] 本発明により、特にゲル成分を含有する樹脂であっても揮発性成分の含有量が少ないトナー用バインダー樹脂を得ることができる。従って、本発明のトナー用バインダー樹脂を用いたトナーは、使用する際に発生する不快な臭気等を低減できる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明のトナー用バインダー樹脂(A)は、カルボキシル基由来の構造及びグリシジル基由来の構造を含有するスチレンアクリル系樹脂である。かつ、そのゲル成分の含有量( $A_{IS}$ )は、 $0.1\text{質量}\% \leq A_{IS} \leq 50\text{質量}\%$ である。好ましくは $1\text{質量}\% \leq A_{IS} \leq 20\text{質量}\%$ であり、更に好ましくは $1\text{質量}\% \leq A_{IS} \leq 16\text{質量}\%$ である。ゲル成分の含有量が上述の範囲を取ることで、良好な耐オフセット性と定着性を両立できる。尚、本発明

において、ゲル成分とは樹脂中の酢酸エチルに溶解しない成分のことである。

[0009] また、本発明のトナー用バインダー樹脂(A)の揮発性成分含有量( $A_{vo}$ )は、 $A_{vo} \leq 200\text{ppm}$ である。より好ましくは $A_{vo} \leq 100\text{ppm}$ である。 $A_{vo}$ が上述の範囲とすることで、トナー用バインダー樹脂(A)を用いて得られるトナーは、印刷時に臭気の発生がない。

[0010] 本発明のトナー用バインダー樹脂(A)は、後述するトナーとして十分な性能を発現する物であれば特に制限はないが、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)の反応により製造されるものであることが好ましい。

[0011] カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)の製造方法に特に制限は無いが、好ましくはビニル単量体及びカルボキシル基を含有するビニル単量体を共重合させることによって得られる。ビニル単量体としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタアクリル酸エステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸のジエステル類；アクリロニトリル；メタアクリロニトリル；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタアクリルアミド等のアミド類が挙げられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

[0012] カルボキシル基含有ビニル単量体として好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、無水

マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、及び、フマル酸メチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル等の不飽和二塩基酸のモノエステル類等が挙げられる。特に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチルである。

[0013] エポキシ基含有ビニル樹脂(C)の製造方法に特に制限はないが、好ましくは上述のビニル単量体とエポキシ基含有ビニル単量体とを共重合させることによって得られる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、アクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジル等を例示することができる。これらの中でも好ましくは、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジルである。

[0014] カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)は、ガラス転移温度( $T_{g_B}$ )が $40^{\circ}\text{C} \leq T_{g_B} \leq 70^{\circ}\text{C}$ である樹脂が好ましい。更に好ましくは、 $50^{\circ}\text{C} \leq T_{g_B} \leq 60^{\circ}\text{C}$ である。尚、本発明におけるガラス転移温度は、JIS K-7121に準拠して測定した値である。ガラス転移温度を上記の範囲とすることで、耐オフセット性と定着性が両立できる点で好ましい。

[0015] また、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)の酸価は、 $1-30\text{KOHmg/g}$ が好ましく、より好ましくは $5-30\text{KOHmg/g}$ である。酸価を上述の値とすることで、エポキシ基含有ビニル樹脂(C)との反応が適度に進行し、良好な耐オフセット性と定着性を両立させることができ、好ましい。尚、本発明において酸価は樹脂1gを中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数であり、JIS K-5601-2-1に準拠して測定した値である。

[0016] エポキシ基含有ビニル樹脂(C)の重量平均分子量( $C_{Mw}$ )は、 $10000 < C_{Mw} \leq 100000$ であることが好ましい。より好ましくは、 $15000 \leq C_{Mw} \leq 85000$ であり、特に好ましくは $25000 \leq C_{Mw} \leq 75000$ である。重量平均分子量( $C_{Mw}$ )を上記の範囲とすることで、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)との反応による高分子量化やゲル化が適度に起こり、機械的強度と粘度のバランスが取れ、良好な耐久性と定着性が両立でき、好ましい。

[0017] また、エポキシ基含有ビニル樹脂(C)のエポキシ当量( $C_{EP}$ )は $1000\text{g}/\text{Eq} \leq C_{EP} \leq 20000\text{g}/\text{Eq}$ である事が好ましい。より好ましくは $1000\text{g}/\text{Eq} \leq C_{EP} \leq 15000\text{g}/\text{Eq}$ であり、特に好ましくは $1000\text{g}/\text{Eq} \leq C_{EP} \leq 10000\text{g}/\text{Eq}$ である。エポキシ当量( $C_{EP}$ )が上述の範囲とすることで、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)との反応が適度に起こるため、良好な耐オフセット性と定着性が両立でき、好ましい。尚、本発明においてエポキシ当量とはエポキシ基1g当量当たりのエポキシ樹脂の質量(g数)を言う。エポキシ当量は、公知の方法、例えば垣内弘著「エポキシ樹脂」、161ページ〜164ページ(株式会社昭晃堂)に記載の塩酸−ジオキサン法により求められる。

[0018] 本発明のトナー用バインダー樹脂(A)中にはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、ポリオレフィン等が含まれていても良い。

[0019] 本発明のトナー用バインダー樹脂(A)は、好ましくは以下の工程によって製造することができる。

工程(I):カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)を2軸押出機中、 $120^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 230^{\circ}\text{C}$ を満たす温度( $T_R$ )で熔融混合して反応させる工程。

工程(II):2軸押出機中に水を注入し、水及び工程(I)を経た樹脂組成物を、 $1\text{MPa} \leq P_{EX} \leq 2.7\text{MPa}$ の圧力( $P_{EX}$ )、かつ $120^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 230^{\circ}\text{C}$ の温度( $T_M$ )を満たす条件で混合する工程。

工程(III):2軸押出機中を減圧し、水及び揮発性成分を除去する工程。

[0020] 本発明において、工程(I)、工程(II)、及び工程(III)は2軸押出機中で行われる。2軸押出機は、樹脂及び水を十分に混合しやすく、連続プロセスで揮発性成分の除去が可能である。また、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)を均一に熔融混合できるため、反応を均一に進行することができる。2軸押出機において、スクリーの外径とシリンダの間隙は1mm〜5mmであり、好ましくは1.5〜4mmであり、更に好ましくは2〜3mmである。スクリーの外径とシリンダの間隙が1mmより小さいと熔融混合された樹脂が2軸押出機中で滞留してしまい、ベントアップを引き起こす場合がある。また、5mmより大きいと樹脂が2軸押出機中で充

満されないため十分溶融混合されないために水との混合が悪化し揮発性成分が上手く除去できないだけでなく、反応が不均一に進行する場合がある。

- [0021] 工程(I)において、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)を溶融混合して反応させる際の温度( $T_R$ )は、 $120^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 230^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $140^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 220^{\circ}\text{C}$ である。 $T_R$ がこの範囲であることにより、カルボキシル基とエポキシ機の反応が十分に起こり、かつ、樹脂の分解や解重合などを防ぐことができる。
- [0022] 尚、カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)とエポキシ基含有ビニル樹脂(C)とを予めヘンシェルミキサー等で混合後、2軸押出機に供給することも好ましい。
- [0023] 工程(II)において、2軸押出機中に注入する水の圧力( $P_w$ )は、 $1\text{MPa} \leq P_w \leq 3\text{MPa}$ である。好ましくは、 $2.1\text{MPa} \leq P_w \leq 2.5\text{MPa}$ である。 $P_w$ がこの範囲であることにより、水が樹脂中に十分に圧入され、水と溶融混合した樹脂が十分に混合することにより揮発性成分の除去が効果的に行える。尚、本発明において、圧力は、特に断らない限りゲージ圧力、すなわち真空を基準とした絶対圧力から大気圧を減じた値である。
- [0024] また、2軸押出機内の圧力( $P_{EX}$ )は、好ましくは $1\text{MPa} \leq P_{EX} \leq 2.7\text{MPa}$ 、より好ましくは $2\text{MPa} \leq P_{EX} \leq 2.5\text{MPa}$ である。2軸押出機内での圧力( $P_{EX}$ )を上述の範囲とすることで、揮発性成分の除去が充分に行える。
- [0025] 工程(II)において、工程(I)で生成した樹脂組成物と水とを混合する際の温度( $T_M$ )は、 $120^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 230^{\circ}\text{C}$ である。好ましくは、 $140^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 220^{\circ}\text{C}$ である。 $T_M$ がこの範囲にあることで、適度な粘度を有する樹脂が水と十分に混合され、かつ、樹脂の分解を防ぐことができる。
- [0026] 本発明において使用される水の量は、好ましくは樹脂(B)100質量部に対して0.5〜2質量部である。更に好ましくは1〜1.5質量部である。水の量が0.5質量部未満では十分な揮発性成分の除去ができないことがある。一方、2質量部を超えると脱揮効果が向上しなくなることがある。
- [0027] 本発明において、水の注入は、一度に行っても複数回に分けて行っても良い。好ましくは1段〜3段、より好ましくは1〜2段である。

[0028] 本発明において樹脂(A)と水との接触時間は、好ましくは0.1〜5秒、更に好ましくは1〜3秒である。該時間が0.1秒未満では揮発性成分の除去効果は不十分となることがある。一方、5秒を超えると、樹脂の分解などが起こるため、脱揮効果が向上しなくなることがある。本発明において、樹脂(A)と水との接触時間は、以下のようにして求めた。2軸押出機内のスクリーが入った状態での空間容積を $V(\text{m}^3)$ 、樹脂の流量を $Q(\text{kg/hr})$ 、樹脂の密度を $d(\text{g/cm}^3)$ とする。すると、滞留時間 $T_0$ は、 $T_0 = V/Q/d$ で求められる。更に、 $T_0$ を2軸押出機のバレル数で割ることで、接触時間 $T_1$ が求められる。

[0029] 工程(III)において、2軸押出機中を減圧状態として、水及び揮発性成分をトナー用バインダー樹脂(A)から放出させる。この際の圧力は、絶対圧力で0.001〜0.05 MPaが好ましく、更に好ましくは0.005〜0.05 MPaである。減圧する際の圧力を0.001 MPa未満にするためには、減圧装置が高価となりコスト増の要因となることがある。一方、0.05 MPaを越えると揮発性成分の除去効果が不十分となることがある。減圧状態を維持する時間は通常0.1〜1秒である。

[0030] 上述の方法において、工程(I)、工程(II)、及び工程(III)は、1機の2軸混練機で行うこともできるし、複数の混練機を用いて行うこともできる。

[0031] 本発明において、揮発性成分とは、揮発性の有機化合物のことを指す。これは、樹脂の製造時に用いる溶媒、未反応単量体、及び樹脂の分解物等に起因する物である。具体的には芳香族系化合物やアクリル系化合物が例示できる。尚、本発明における揮発性成分に水は含まれない。水は無臭無害であり、本発明の課題との関連が低いと考えられるためである。

[0032] 本発明のトナーは、上記のトナー用バインダー樹脂(A)に着色剤、帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤等を必要に応じて組み合わせ、公知の方法を用いて得られる。本発明のトナーは、上記の方法によりトナー用バインダー樹脂中の揮発性成分が除去されているので、従来のトナーとしての優れた性能を保持したまま印刷に使用した時の臭気を著しく低減できる等の優れた性質を有している。

#### 実施例

[0033] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものでは

ない。なお、以下において%は質量%を表し、部は質量部を表す。

[0034] 測定に用いた装置、条件及び方法は下記の通りである。

[揮発性成分含有量の定量方法(内標法)]

0.01gの1, 2-ジクロロベンゼンを精秤し、アセトン70mLに希釈後、良く混合し内標液を作成した。このとき、内標液中の1, 2-ジクロロベンゼンの濃度を $z$ とした。

[0035] 測定する樹脂1g、内標液1g、及びアセトン20gをそれぞれ精秤して混合し、樹脂を溶解させた。このときの樹脂を $x_0$ グラム、内標液を $y_0$ グラムとした。溶解後、静置して沈澱と上澄みを分離させた。この上澄み液 $3\mu\text{L}$ を以下の条件で、ガスクロマトグラフィーで分析を行った。

装置：ジーエルサイエンス(株)

GC-353カラム：50m\*0.25mm

ULBON HR-1

カラム温度：60℃

インジェクション温度：180℃

$\text{N}_2$ ガス流量：10ml/分

試料溶液：5%のアセトン溶液

溶液注入量： $3\mu\text{L}$

検出器：FID

得られたガスクロマトグラムから樹脂内に含有されていた揮発性成分を特定した。次いで、これらの揮発性成分を定量した。ここでは、スチレンを例にとって説明するが、他の成分についても同様に行った。

[0036] まず、上記の特定された成分の検量線を作成した。

検量線の作成

1、20mLのスクリー管に、0.2gの1, 2-ジクロロベンゼン、0.1gのスチレンを精秤し、アセトン10gで希釈後、良く混合する。

2、20mLのスクリー管に、0.2gの1, 2-ジクロロベンゼン、0.2gのスチレンを精秤し、アセトン10gで希釈後、良く混合する。

3、20mLのスクリー管に、0.2gの1, 2-ジクロロベンゼン、0.3gのスチレンを精



秤し、アセトン 10gで希釈後、良く混合する。

4、上記の1〜3の工程で調整した試料をそれぞれ、20mLのスクリー管にマイクロシリンジにて1  $\mu$  Lを分取し、アセトン 10gで希釈後、良く混合する。

5、4の工程で得られた試料をそれぞれ上記条件でガスクロマトグラフに注入する。

6、ガスクロマトグラフより各試料の濃度に応じて AREA値が得られる。

7、スチレン／1, 2-ジクロロベンゼンのAREA値の比(= $x_1$ )に対して、スチレン／1, 2-ジクロロベンゼンの質量比(= $y_1$ )をプロットして最小自乗法にて一次近似式： $Y=ax+b$ を算出して、検量線を作成した。

[0037] この時の相関係数 $R^2$ 値が0.9800以上であることを確認した。0.9800未満の場合は、再度検量線作成を行う。

[0038] 試料中のスチレン量の算出

1、ガスクロマトグラフより得られた試料中のスチレンの AREA値と1, 2-ジクロロベンゼンのAREA値の比を $x_2$ とした。

2、検量線の一次近似式へ $x_2$ を代入し、スチレン／1, 2-ジクロロベンゼンの質量比(= $y_2$ )を算出した。

3、樹脂中のスチレン量を、以下の式によって算出した。

$$\text{スチレン量(ppm)} = y_2 \times z \times y_0 / (1000000 \times x_0)$$

[0039] [酸価の測定方法]

酸価は、中和滴定法により求めた。試料5gをキシレン／ジメチルホルムアミド=1／1(質量比)の混合溶剤50mlに溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン／エタノール溶液を数滴加えた後、1／10規定

KOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から酸価(KOHmg／g)を算出した。

[0040] [エポキシ当量の測定方法]

公知の塩酸-ジオキサン法により求めた。より詳しくはエポキシ樹脂、垣内弘著 161ページ〜164ページ(株式会社昭晃堂)に記載の方法に準じて測定した。

[0041] [ゲル成分含有率の測定]

約2.5gの樹脂を約47.5gの酢酸エチルに $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で12時間攪拌し、可溶成分

を完全に溶解させて溶液を調製した。この溶液の濃度を(RC)と表す。次いで得られた溶液を16時間静置した。不溶部と上澄みとを分離した後、上澄み液の濃度(SC)を分析した。上澄み液の濃度(SC)は、上澄み液5gを採取し、150℃で1時間乾燥して酢酸エチルを除去した後、残った樹脂の質量の測定値から計算した。

[0042] ゲル成分含有率の値は、RC値とSC値とから下記の式によって求められる。

[0043]  $\text{ゲル成分含有率} = [(RC - SC) / RC] \times 100 \text{ (\%)}$

[0044] (トナー用バインダー樹脂の製造)

#### 実施例1

カルボキシシル基含有ビニル樹脂(酸価:9.8)93部にエポキシ基含有ビニル樹脂(エポキシ当量:5550)7部をヘンシルミキサー等で混合したものを2軸混練機(KEX NS-40、栗本鐵工所製:スクリュー外径とシリンダの間隔は3mm)にて、2軸混練吐出部の樹脂温度200℃で反応させながら、途中、水を2.0MPaで1段、圧入した。樹脂と水との接触時間は1.5秒であった。更に、上記の水の圧入口より出口側に設置した減圧口に減圧ポンプ装着して絶対圧で0.095MPaに減圧して揮発性成分を除去した。滞留時間90秒後、吐出口よりした樹脂を冷却ロールにて冷却固化し、粉碎機で粉碎し、トナー用バインダー樹脂(樹脂A-1)を得た。樹脂中に残存する揮発性成分含量を測定したところ、全揮発性成分量は155ppmであった。そのうち、スチレンは40ppm、キシレンは100ppmであった。ゲル成分の含有量は8%であった。

#### [0045] 実施例2

2軸混練吐出部の樹脂温度を220℃にした以外は実施例1と全く同様にして、トナー用バインダー樹脂(樹脂A-2)を得た。全揮発性成分量は175ppmであった。そのうち、スチレンは70ppm、キシレンは90ppmであった。また、ゲル成分の含有量は14%であった。

#### [0046] 比較例1

水を圧入せず(水注入口は封止)、減圧ポンプを接続しなかった(減圧口は封止)以外は実施例1と全く同様にして、トナー用樹脂(A-3)を得た。全揮発性成分量は650ppmであった。そのうち、スチレンは280ppm、キシレンは300ppmであった。また、ゲル成分の含有量は8%であった。

## [0047] 比較例2

2軸混練吐出部の樹脂温度を220℃にした以外は比較例1と全く同様にして、トナー用樹脂(樹脂A-4)を得た。全揮発性成分量は670ppmであった。そのうち、スチレンは320ppm、キシレンは270ppmであった。ゲル成分の含有量は15%であった。

## [0048] 比較例3

カルボキシ基含有ビニル樹脂93部にエポキシ基含有ビニル樹脂7部をヘンシルミキサー等で混合したものを攪拌機と抜き出し口を付した反応器中でキシレン中に溶解した(抜き出し口は封止)。その後、200℃の条件下で脱溶剤を行ないながら反応と乾燥を行ったが、ワイゼンベルク効果のため、抜き出し口を開いても、反応器から樹脂を抜き出せなかった。

[0049] これらの結果を表1に纏めた。

## [0050] [表1]

|  | 実施例1  | 実施例2  | 比較例1  | 比較例2  | 比較例3  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂A  | A-1   | A-2   | A-3   | A-4   | A-5   |
| カルボキシ基含有ビニル樹脂(B) 酸価(mgKOH/g)                 | 7.3   | 7.3   | 7.3   | 7.3   | 7.3   |
| カルボキシ基含有ビニル樹脂(B) T <sub>gB</sub> (°C)        | 58    | 58    | 58    | 58    | 58    |
| エポキシ基含有ビニル樹脂(C) エポキシ当量 C <sub>EP</sub> (Eq/) | 5550  | 5550  | 5550  | 5550  | 5550  |
| エポキシ基含有ビニル樹脂(C) 重量平均分子量 C <sub>Mw</sub>      | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 |
| 質量比率(B/C)                                    | 93/7  | 93/7  | 93/7  | 93/7  | 93/7  |
| 2軸押出機使用の有無                                   | 有     | 有     | 有     | 有     | なし    |
| 2軸押出機樹脂温度                                    | 200   | 220   | 200   | 220   | 220   |
| 2軸押出機スクリュー 外径とシリンダの間隔(mm)                    | 3     | 3     | 3     | 3     | なし    |
| 水注入圧力 (MPa)                                  | 2.0   | 2.0   | なし    | なし    | なし    |
| 水注入段数 (段)                                    | 1     | 1     | なし    | なし    | なし    |
| 減圧状態 圧力 (MPa)                                | 0.095 | 0.095 | なし    | なし    | なし    |
| 水と樹脂との接触時間 (秒)                               | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 2軸混練機滞留時間 (秒)                                | 90    | 90    | 90    | 90    | なし    |
| ゲル成分含有率(A <sub>IS</sub> ) (質量%)              | 8     | 14    | 8     | 15    | -(注)  |
| 全揮発性成分量 (ppm)                                | 155   | 175   | 650   | 670   | -(注)  |
| スチレン含有量 (ppm)                                | 40    | 70    | 280   | 320   | -(注)  |
| キシレン含有量 (ppm)                                | 100   | 90    | 300   | 270   | -(注)  |

(注) 樹脂を抜き出すことができなかったため測定できなかった。

[0051] 上記の様に、本発明により、ゲル成分を含有し、かつ揮発性成分量の低いトナー用バインダー樹脂を得ることが出来た。

[0052] (トナーの調製と性能評価)

## 実施例3

樹脂A-1;100部に対して、カーボンブラック;6部、ワックス(ポリオレフィン系;三井ハイワックスNP105、三井化学社製);2.5部、電荷調整剤(ボントロンS34、オリエント工業社製);1.0部をヘンシエルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池

貝機械製)にて

2軸混練機吐出部樹脂温度150℃、滞留時間30秒で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して約8ミクロンの非磁性トナーを得た。このトナー粉100部に対し、疎水性シリカ(エアロジルR-972、日本エアロジル社製)を0.5部添加、混合し、このトナー3部とキャリア97部とを混合して二成分非磁性現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価を行った。

[0053] なお、トナーの評価は、次のように行った。

(定着性)

定着ロールの温度を変えて72枚／分の条件でコピーを行った。このコピーしたベタ黒部分と白地の間を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック砂消しゴム”MONO”)により、0.1MPaの力を掛けて2回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定した。砂消しゴム処理後の濃度の処理前に対する濃度比が60%以上である最低温度を示した。

[0054] (耐オフセット性)

コピーした場合にオフセット現象が発生する温度を示した。

[0055] (臭気)

トナー粉100部に対し、疎水性シリカ(エアロジルR-972、日本エアロジル社製)を0.5部添加、混合した。このトナー3部とキャリア97部とを混合して二成分非磁性現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせた。そのときに紙面から発生する臭気を嗅いで、比較した。

○:弱い臭気

×:強い臭気

[0056] 実施例4

樹脂A-1に代えて、樹脂A-2を用いたこと以外は実施例3と同様にして二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

[0057] 比較例4

樹脂A-1に代えて樹脂A-3を用いたこと以外は、実施例3と同様の方法で二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

## [0058] 比較例5

樹脂A-1に代えて樹脂A-4を用いたること以外は、実施例3と同様の方法で二成分非磁性現像剤を得、評価を行った。

[0059] これらのトナーとしての評価結果を表2に纏めた。

[0060] [表2]

|                  | 実施例3 | 実施例4 | 比較例4 | 比較例5 |
|------------------|------|------|------|------|
| 樹脂A              | A-1  | A-2  | A-3  | A-4  |
| 60%以上定着最低温度 (°C) | 155  | 160  | 155  | 160  |
| オフセット現象発生温度 (°C) | 220  | 230  | 220  | 230  |
| 臭気               | ○    | ○    | ×    | ×    |

## 請求の範囲

- [1] カルボキシル基由来の構造及びグリシジル基由来の構造を含有し、ゲル成分の含有量( $A_{IS}$ )が $1\text{質量}\% \leq A_{IS} \leq 50\text{質量}\%$ であり、樹脂中の揮発性成分の含有量( $A_{VO}$ )が $A_{VO} \leq 200\text{ppm}$ であるスチレンアクリル系樹脂を含有するトナー用バインダー樹脂(A)。
- [2] 請求項1記載のトナー用バインダー樹脂(A)を含有する電子写真用トナー。
- [3] 下記の工程(I)、工程(II)及び、工程(III)をその順に含む請求項1記載のトナー用バインダー樹脂(A)の製造方法。
- 工程(I):カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)及びエポキシ基含有ビニル樹脂(C)を2軸押出機中、 $120^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 230^{\circ}\text{C}$ を満たす温度( $T_R$ )で熔融混合して反応させる工程。
- 工程(II):2軸押出機中に水を注入し、水及び工程(I)を経た樹脂組成物を、 $1\text{MPa} \leq P_{EX} \leq 2.7\text{MPa}$ の圧力( $P_{EX}$ )、かつ $120^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 230^{\circ}\text{C}$ の温度( $T_M$ )を満たす条件で混合する工程。
- 工程(III):2軸押出機中を減圧し、水及び揮発性成分を除去する工程。
- [4] カルボキシル基含有ビニル樹脂(B)が、ガラス転移温度( $Tg_B$ )が $40^{\circ}\text{C} \leq Tg_B \leq 70^{\circ}\text{C}$ であり、エポキシ基含有ビニル樹脂(C)が、重量平均分子量( $C_{Mw}$ )が $10000 < C_{Mw} \leq 100000$ であり、エポキシ当量( $C_{EP}$ )が $1000\text{g}/\text{Eq} \leq C_{EP} \leq 20000\text{g}/\text{Eq}$ であることを特徴とする請求項3記載のトナー用バインダー樹脂(A)の製造方法。

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/013893

## **A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08G81/02, G03G9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G81/02, G03G9/10, C08L33/00-33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## **C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X      | JP 2004-53622 A (Canon Inc.),<br>19 February, 2004 (19.02.04),<br>Claims; Par. Nos. [0036] to [0077], [0078] to<br>[0087], [0212] to [0251]<br>(Family: none)                  | 1-2                   |
| X         | JP 2003-15364 A (Canon Inc.),<br>17 January, 2003 (17.01.03),<br>Claims; Par. Nos. [0129] to [0177], [0198] to<br>[0216], [0239] to [0240], [0268] to [0270]<br>(Family: none) | 1-2                   |
| X         | JP 2002-31917 A (Canon Inc.),<br>31 January, 2002 (31.01.02),<br>Claims; Par. Nos. [0036] to [0132], [0238] to<br>[0291]<br>(Family: none)                                     | 1-2                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 November, 2004 (30.11.04)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013893

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A      | JP 2003-270851 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>25 September, 2003 (25.09.03),<br>Claims; Par. Nos. [0011] to [0020], [0025] to<br>[0062]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 2002-148864 A (Canon Inc.),<br>22 May, 2002 (22.05.02),<br>Claims; Par. Nos. [0078] to [0118], [0211] to<br>[0276]<br>(Family: none)                       | 1-4                   |
| A         | JP 2000-302839 A (NOF Corp.),<br>31 October, 2000 (31.10.00),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1-4                   |



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/013893

|  |  |                  |
|--|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  |  |                  |
| Int. Cl <sup>7</sup> C08G81/02, G03G9/10   |  |                  |
| B. 調査を行った分野  |  |                  |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))   |  |                  |
| Int. Cl <sup>7</sup> C08G81/02, G03G9/10, C08L33/00-33/14  |  |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの   |  |                  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  |  |                  |
| C. 関連すると認められる文献  |  |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| P X  | JP 2004-53622 A(キャノン株式会社)2004.02.19, 特許請求の範囲,<br>段落【0036】 - 【0077】, 【0078】 - 【0087】, 【0212】 - 【0251】<br>(ファミリーなし)                  | 1 - 2            |
| X  | JP 2003-15364 A(キャノン株式会社)2003.01.17, 特許請求の範囲,<br>段落【0129】 - 【0177】, 【0198】 - 【0216】, 【0239】 - 【0240】<br>, 【0268】 - 【0270】(ファミリーなし) | 1 - 2            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |  |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                  |
| 国際調査を完了した日   | 国際調査報告の発送日   |                  |
| 30.11.2004   | 21.12.2004   |                  |
| 国際調査機関の名称及びあて先   | 特許庁審査官 (権限のある職員)   | 4 J 8930         |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)  | 佐々木 秀次   |                  |
| 郵便番号100-8915   | 電話番号 03-3581-1101  | 内線 3455          |
| 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  |  |                  |

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                   | JP 2002-31917 A(キャノン株式会社)2002.01.31, 特許請求の範囲,<br>段落【0036】－【0132】 , 【0238】－【0291】(ファミリーなし)         | 1－2              |
| P A                 | JP 2003-270851 A(三菱レイヨン株式会社)2003.09.25, 特許請求の<br>範囲, 段落【0011】－【0020】 , 【0025】－【0062】<br>(ファミリーなし) | 1－4              |
| A                   | JP 2002-148864 A(キャノン株式会社)2002.05.22, 特許請求の範<br>囲, 段落【0078】－【0118】 , 【0211】－【0276】<br>(ファミリーなし)   | 1－4              |
| A                   | JP 2000-302839 A(日本油脂株式会社)2000.10.31, 全文<br>(ファミリーなし)   | 1－4              |